

361374

27 DIC 1968



SECCION TECNICA

ASPCON I.P.C.

CLASE C-07

SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

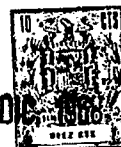
Solicitante: UGINE KUHLMANN

Residencia : 10 Rue du Général Foy, PARIS 8^e
Francia.-

Enunciado : UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION
DE 1,2,6-HEXANOTRIOL A PARTIR DEL
DIMERO DE ACROLEINA (2,FORMIL-
3,4 (2H)-DIHIDROPIRANO).-

Prioridad : de la solicitud de patente francesa
No. P.V. 137.422 del 25 de Enero
de 1968.-

27



1 Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de 1,2,6-hexanotriol a partir del dímero de acroleína (2-formil-3,4(2H)-dihidropirano).

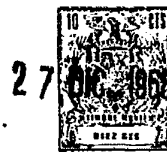
5 Se han propuesto varios métodos para preparar 1,2,6-hexanotriol a partir del dímero de acroleína. Así, en la patente inglesa nº 606.564, se ha preconizado la reducción del dímero a 2-metiloltetrahidropirano, tratar éste con anhídrido acético a ebullición para transformarlo en triacetato de
10 1,2,6-hexanotriol y saponificar este éster para recoger el triol. En esta misma patente, se ha descrito otro procedimiento que consiste en hidrogenar selectivamente el grupo aldehído del dímero para formar 2-metilol-3,4(2H)-dihidropirano, hidrolizar éste a 5,6-dihidroxihexanal y finalmente
15 hidrogenar este producto a hexanotriol. El método habitual, más sencillo y más expeditivo que los anteriores, consiste en hidrolizar el dímero a 2-hidroxiadipaldehído en solución acuosa diluída y después hidrogenar este aldehído en la propia solución acuosa (Schulz y Wagner, Angew. Chem. 1950, 62, pág. 111). Aunque permite obtener rendimientos elevados, el
20 método presenta algunos inconvenientes para su puesta en práctica industrial, principalmente el de el envenenamiento rápido del catalizador de hidrogenación bajo el efecto de las concentraciones relativamente elevadas de aldehídos en el medio y el de obtener un hexanotriol ligeramente coloreado, lo que hace que el producto no sea adecuado para ciertas
25 aplicaciones, por ejemplo la preparación de resinas poliéster. Para paliar estas dificultades, se ha propuesto en la patente francesa nº 1.335.323 mantener la concentración de aldehído en un valor extraordinariamente bajo, introduciendo
30 la solución de 2-hidroxiadipaldehído a medida que se va con-



1 sumiendo; pero no se puede evitar de esta forma un alarga-
miento bastante considerable de la duración de la reacción.

5 La firma solicitante ha puesto a punto un procedimien-
to sencillo y eficaz de preparación de 1,2,6-hexanotriol a
partir del dímero de acroleína. Este procedimiento, debido
a los trabajos de Jean-Pierre Schirmann y Francis Weiss,
consiste, en una primera etapa, en disolver el dímero de
acroleína en un exceso de alcohol con objeto de hacer desa-
parecer la insaturación olefínica por adición de dicho al-
10 cohool al doble enlace; y en una segunda etapa efectuar una
hidrólisis simultánea con una hidrogenación catalítica del
producto obtenido en la primera etapa y obtener por rotura
del anillo el 1,2,6-hexanotriol.

15 Se sabe que la adición clásica de los alcoholes so-
bre el doble enlace de los dihidropiranos, preferiblemente
en medio ligeramente acidulado, va acompañada, en el caso
del dímero de la acroleína, de una acetalización del grupo
aldehído, dando lugar así al 2-dialcoximetil-6-alcoxitetra-
hidropirano (III) correspondiente (Hall, J. Chem. Soc. 1953,
20 pág. 1398). Según la experiencia de la solicitante, este ti-
po de producto puede ser transformado en 1,2,6-hexanotriol
por hidrólisis e hidrogenación catalítica en medio acuoso,
pero, no obstante, con bastante dificultad. Por el contra-
rio, la firma solicitante ha descubierto que la formación
de este producto era progresiva, siendo la saturación del
25 doble enlace por adición del alcohol rápida y completa y
dando el alcoxialdehído (I) o su hemiacetal (II) o una mez-
cla de ambos, evolucionando estos productos a continuación
muy lentamente hacia (III). El esquema dado a continuación
indica el probable desarrollo de la reacción:
30



1

5

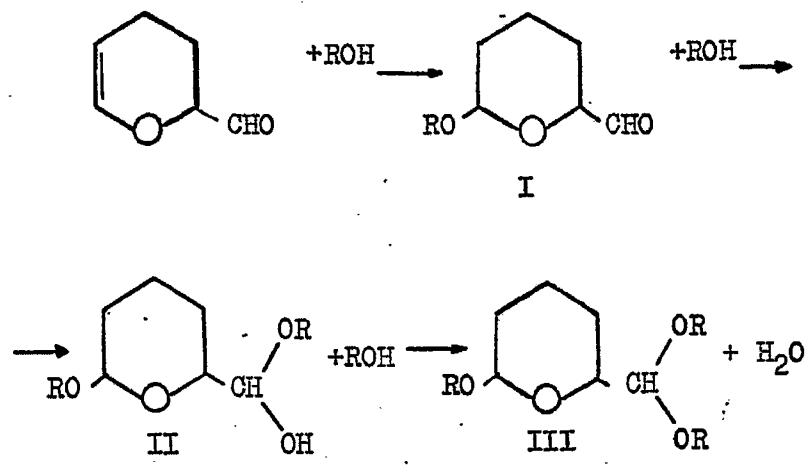
10

15

20

25

30



La mezcla reaccionante obtenida al terminar la saturación del doble enlace solo contiene, por lo tanto, los productos I, II, o sin duda una mezcla de I y II con algo de producto III o nada. Es esta mezcla, en este momento, la preferida para efectuar la segunda etapa.

La primera etapa del procedimiento consiste, por lo tanto, en disolver el dímero en un alcohol, preferiblemente anhidro pero que puede contener una pequeña cantidad de agua, hasta el 15 % en peso aproximadamente. Aunque no sea estrictamente necesario para la producción de hexanotriol, es conveniente que este alcohol no contenga ninguna función que pueda hidrogenarse en la etapa siguiente del procedimiento. En efecto, este alcohol es solamente un auxiliar que se recupera íntegramente después de la reacción y no es conveniente hacerle sufrir una transformación; por ejemplo la utilización de un alcohol no saturado conduciría a la recuperación del alcohol saturado correspondiente. Por lo tanto se prefieren los alcoholes saturados, alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos, conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono aproximadamente. Entre éstos citaremos el



1 metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol prima-
rio, secundario o terciario, isobutanol, 2-etilhexanol, ci-
clohexanol, etilenglicol y el propio hexanotriol, del que
entonces simplemente se recicla una cantidad adecuada. Tam-
5 bién se pueden utilizar alcoholes del mismo grupo poseyendo
una función éter, como el 2-metoxietanol, y 2-metiloltetra-
hidropirano, por ejemplo.

Preferiblemente se utiliza un exceso molar de este
alcohol, seleccionado entre 2 y 20 moles por mol de dímero
de acroleína. La reacción es fuertemente acelerada por la
10 presencia de una pequeña cantidad de un ácido llevando el
pH a 2-4 aproximadamente. La forma más sencilla de realizar
esta acidulación consiste en la adición de una cantidad muy
pequeña de un ácido fuerte, tal como ácido clorhídrico, sul-
15 fúrico, fosfórico o p-toluensulfónico, por ejemplo, a ra-
zón de 10 a 2000 partes por millón de mezcla, aproximada-
mente.

La temperatura puede estar seleccionada entre -10°
y 80°C aproximadamente y puede variar durante el tratamien-
to. De esta forma se puede disolver el dímero en alcohol
20 a la temperatura ambiente, añadir el ácido y dejar que la
mezcla se caliente espontáneamente, o por el contrario man-
tenerla a una temperatura próxima a la temperatura ambien-
te mediante refrigeración.

La duración de la reacción varía según las condi-
ciones adoptadas entre algunos minutos y varias horas, pe-
ro es interesante subrayar que en la mayor parte de los ca-
sos es suficiente un cuarto de hora de contacto aproxima-
25 damente. Por lo tanto, esta operación adquiere el carácter
de una simple mezcla. La sencillez y la rapidez de esta
30

27 DIC 1966



1 primera etapa son especialmente ventajosas y económicas para la realización del procedimiento en forma continua.

5 La segunda fase del procedimiento consiste en efectuar una hidrogenación catalítica, en presencia de un catalizador de hidrogenación corriente y en presencia de agua. En efecto, la presencia de agua es necesaria para hidrolizar los grupos acetal presentes en los compuestos intermedios, principalmente bajo las formas I y II, grupos acetal que por otra parte comprenden el átomo de oxígeno del ciclo tetra-
10 hidropirano. En las condiciones preferidas del procedimiento, en el que el medio se deja sensiblemente a la misma acidez, muy baja, que en la primera etapa, esta hidrólisis solo libera las funciones aldehído a una velocidad suficientemente lenta para que la hidrogenación las transforme a medida que se forman en alcoholes. Gracias a la reacción previa de un alcohol, se dispone por lo tanto de una técnica eficaz para mantener una baja concentración de aldehído libre en el medio, lo que constituye una notable ventaja del procedimiento del invento frente a los procedimientos conocidos.
15
20

25 La cantidad de agua debe ser suficiente para garantizar la hidrólisis de los grupos acetal, pero preferiblemente se utiliza un exceso, por ejemplo entre 4 y 30 moles de agua por mol de dímero de acroleína. El límite superior sólo está impuesto por la preocupación de orden económico de limitar los gastos de destilación del exceso de agua después de la reacción. La temperatura puede ser seleccionada entre unos 40° y 160°C y la presión de hidrógeno entre la atmosférica y unas 50 atmósferas.

30 Entre los catalizadores utilizables se pueden citar

1 el níquel Raney, el cobalto Raney, el níquel o el cobalto
reducidos u obtenidos por descomposición del formiato o del
oxalato de níquel o cobalto, eventualmente depositados sobre
un soporte (sílice, alúmina, magnesia, etc.) o activados
5 por la presencia de promotores metálicos como cromo, cobre,
molibdeno, etc. Igualmente se pueden utilizar compuestos ta-
les como cromito de cobre o metales preciosos como paladio,
platino, rutenio o rodio, depositados sobre un soporte iner-
te como carbón activo, alúmina, piedra pómez o kieselguhr.

10 La cantidad de catalizador utilizado depende a la
vez de la naturaleza del catalizador y de la forma de pro-
ceder y está comprendida entre 0,1 y 30 % en peso, calculado
sobre el peso del dímero empleado. En el proceso disconti-
nuo, el catalizador se utiliza preferiblemente en estado
15 pulverulento, mientras que en forma continua puede ser pre-
ferible disponerlo, en granos o en pastillas, en un lecho
fijo sobre el que se hace correr la solución a hidrogenar.

Las condiciones de puesta en práctica del procedi-
miento del invento son menos severas que las del procedi-
20 miento habitual, lo que hace su explotación más sencilla:
en efecto, la adición de un alcohol sobre el doble enlace
del dímero parece más rápida que la hidrólisis a hidroxiadi-
paldehído y la hidrogenación del producto de reacción con
el alcohol puede realizarse más rápidamente o en condicio-
25 nes más suaves que las que son necesarias para el dialdehí-
do. El rendimiento y la calidad del hexanotriol obtenido
son excelentes. Se consigue un producto incoloro, práctica-
mente puro, por simple evaporación del agua y del alcohol
auxiliar, después de filtrar el catalizador de hidrogena-
30 ción y neutralizar eventualmente la acidez presente.

27 DIC. 1958



1 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran
el procedimiento del invento.

EJEMPLO 1

5 Se añaden 250 g (2,2 moles) de 2-formil-3,4-(2H)-
dihidropirano a 1 litro de isopropanol (780 g, 13 moles)
conteniendo 1 cm³ de ácido clorhídrico 10 N. La temperatura
se eleva espontáneamente desde 25° a 58°C. Al cabo de 15 mi
10 nutos ha desaparecido la insaturación olefínica. Entonces
se diluye con 500 g (28 moles) de agua y se hidrogena en
autoclave a 140°C, bajo 20 atmósferas de hidrógeno y en pre
sencia de 12,5 g de níquel Raney. La adsorción de hidrógeno
15 cesa al cabo de 1½ horas aproximadamente. Se filtra el cata
lizador, se neutraliza la acidez pasando por una resina cam
biadora de ión y se evaporan los disolventes a presión re
ducida. El residuo está constituido por 1,2,6-hexanotriol
prácticamente puro, incoloro e inodoro, que contiene como
principales impurezas alrededor de 0,1 % de hexanodiol
isómeros. Se obtienen 290 g, lo que constituye cerca del
98 % de la cantidad teórica.

EJEMPLO 2

20 Este ensayo se realiza en las mismas condiciones
que en el ejemplo anterior, pero el isopropanol es susti
tuido por 1 litro de etanol anhidro (790 g, 17 moles). Se ob
tiene una cantidad prácticamente igual de 1,2,6-hexanotriol,
25 287 g, de la misma calidad, lo que representa un rendimien
to del 96 % aproximadamente.

EJEMPLO 3

30 Se disuelven 250 g de 2-formil-3,4(2H)-dihidropira
no en 1 litro de metanol (790 g, alrededor de 25 moles) y
después se acidula con 0,1 cm³ de ácido clorhídrico 10 N.



1 A 20°C la saturación de los dobles enlaces olefínicos se
realiza en unas 4 horas. A continuación se diluye con 500 g
de agua y se hidrogena como en el Ejemplo 1, obteniéndose
283 g de 1,2,6-hexanotriol puro, lo que constituye un ren-
5 dimiento del 95 % aproximadamente.

EJEMPLO 4

Se disuelven 250 g de 2-formil-3,4(2H)dihidropira-
no en 1000 g (7,5 moles) de 1,2,6-hexanotriol y se acidula
con 0,1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de 15
10 minutos, habiendo subido la temperatura desde 20° a unos
45°C, se diluye con 500 g de agua y se hidrogena a 120°C,
bajo 20 atmósferas de hidrógeno y en presencia de 15 g de
níquel Raney, durante 2½ horas. Después de tratar la mezcla
reaccionante como en el Ejemplo 1, se obtienen 1285 g de
15 1,2,6-hexanotriol, lo que corresponde a un rendimiento del
95,5 % aproximadamente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

20

25

30



REIVINDICACIONES

1 1. Un procedimiento de preparación de 1,2,6-hexano-
tríol a partir del dímero de acroleína (2-formil-3,4(2H)-
dihidropirano), cuyo procedimiento consiste en disolver, en
5 una primera etapa, el dímero de acroleína en un exceso de
alcohol con objeto de hacer desaparecer la insaturación ole-
fínica por adición de dicho alcohol sobre el doble enlace
y en efectuar, en una segunda etapa, una hidrólisis simul-
tánea con una hidrogenación catalítica del producto obtenido
en la primera etapa y obtener por abertura del anillo el
10 1,2,6-hexanotriol.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que
incluye las características complementarias citadas a con-
tinuación, tomadas aisladamente o en combinación:

- 15 a) el alcohol está seleccionado entre alcoholes sa-
turados, alifáticos, lineales, ramificados o ci-
clicos, conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono;
- b) se utilizan de 2 a 20 moles de alcohol por mol
de dímero de acroleína;
- 20 c) la reacción de la primera etapa se realiza a un
pH comprendido entre 2 y 4 aproximadamente y una
temperatura comprendida entre -10°C y 80°C ;
- d) la hidrólisis y la hidrogenación catalítica de
la segunda etapa se realizan sobre el líquido de
reacción obtenido en la primera etapa cuando ter-
mina la saturación de los dobles enlaces;
- 25 e) en la segunda etapa se emplean de 4 a 30 moles
de agua por mol de dímero de acroleína;
- f) en la segunda etapa se opera entre 40° y 160°C ,
a una presión de hidrógeno comprendida entre la
atmosférica y unas 50 atmósferas;
- 30



27 DIC 1968

1

g) el catalizador empleado en la segunda etapa está seleccionado entre níquel Raney, cobalto Raney, níquel o cobalto reducidos u obtenidos por descomposición de formiato o de oxalato de níquel o cobalto, eventualmente depositados sobre un soporte (sílice, alúmina, magnesia, etc.) o activados por la presencia de promotores metálicos como cromo, cobre, molibdeno, etc.;

5

h) el catalizador empleado en la segunda etapa está seleccionado entre compuestos tales como cromito de cobre o metales preciosos, como paladio, platino, rutenio o rodio, depositados sobre un soporte inerte como carbón activo, alúmina, piedra pomez o kieselguhr;

10

i) la cantidad de catalizador utilizada en la segunda etapa está comprendida entre 0,1 y 30 % en peso, referido al peso de dímero;

15

j) la segunda etapa del procedimiento se realiza en la zona de pH indicada para la primera etapa.

20

3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE 1,2,6-HEXANOTRIOL A PARTIR DEL DIMERO DE ACROLEINA (2,FORMIL-3,4(2H)-DIHIDROPIRANO".

25

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 Diciembre 1968

BERNARDO UNGRIA
P.P.

30